

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 5 日
Date of Application:

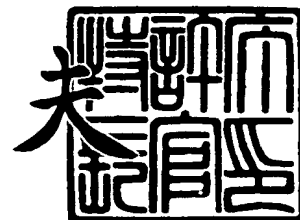
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 8 2 5 3 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 8 2 5 3 6]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 253979

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明の名称】 カーボンファイバーの製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 塚本 健夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 河手 信一

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 大山 一成

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 佐藤 崇広

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

 【氏名】 北村 伸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 宮崎 和也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 岩城 孝志

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100110870

【弁理士】

【氏名又は名称】 山口 芳広

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンファイバーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンファイバーの製造方法であって、
基板上に触媒層を形成する工程と、
分圧が 10 Pa 以下の炭素含有ガスを含む減圧雰囲気下に上記基板を配置して加熱し、上記触媒層よりカーボンファイバーを成長させる工程と
を少なくとも有することを特徴とするカーボンファイバーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒と炭素含有ガスを用いた熱 CVD 法によるカーボンファイバーの製造方法に関し、さらに、該カーボンファイバーを電子放出部材として用いる電子放出素子及びライトバルブ、該電子放出素子を用いて構成される電子源、該電子源を用いて構成されるディスプレイなどの画像形成装置、さらには前記カーボンファイバーを陰極として用いた二次電池などの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

基板上に触媒層を配置し、続いて、熱 CVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いて、所望の領域内に複数のカーボンファイバーを形成する方法や、該熱 CVD 法を用いて作製したカーボンファイバーを電子放出部材として電子放出素子、さらには画像形成装置に用いる技術が特許文献 1 及び 2 などに開示されている。

【0003】

【特許文献 1】

欧州特許出願公開第 1245704 号明細書

【特許文献 2】

特開 2002-150925 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記したカーボンファイバーを電子放出部材として用いた電子放出素子をフラットパネルディスプレイなどの画像形成装置に適用しようとする、同一基板上に該電子放出素子を複数配列形成する必要がある、それに伴って、カーボンファイバーを複数箇所形成しなければならない。また、ディスプレイ用途に限らず、熱CVD法を用いて一度に大量にカーボンファイバーを得ようとすれば必然的に大面積の基板上に広範囲に製造することになる。

【0005】

特に、多数の電子放出素子を平面上に配列してディスプレイを製造する場合には、そのディスプレイの大きさと、その解像度などに応じて、電子放出素子の大きさや配列密度などを変える必要が生じてくる。

【0006】

熱CVD法の中でも、常圧熱CVD法は、装置コストの観点で好ましい。しかしながら、本発明者等が、常圧熱CVD法を用いて、様々な大きさ、様々な配列密度で、様々なサイズの基板上にカーボンファイバーを作製したところ、複数のカーボンファイバーが形成された領域の面積（カーボンファイバーの成長に用いた触媒層の形成領域に相当する）に依存して、カーボンファイバーの成長状態（成長膜厚、成長速度など）にバラツキを生じる場合があることを見出した。このバラツキは、カーボンファイバーを成長させる領域が広がるほど、一層顕著になる傾向を示す。

【0007】

また、上記問題は、減圧熱CVD法を用いても同様であり、カーボンファイバーの膜厚等のバラツキを、所望の範囲内に減少させることが困難である。

【0008】

上記のように、カーボンファイバーの面積や膜厚が、その配列ピッチ、配列する基板の大きさなどに依存すると、様々な大きさ、解像度のディスプレイを量産する際に、その都度製造条件を変える必要が生じることとなり、製造コストが上昇してしまう。

【0009】

本発明の課題は、カーボンファイバーの個数や位置、面積、全体の領域等による各カーボンファイバーの膜厚や面積等のバラツキを低減する製造方法を提供し、該製造方法により、カーボンファイバーを電子放出部材として用いる電子放出素子やライトバルブ、該電子放出素子を用いて構成される電子源、画像形成装置、カーボンファイバーを陰極として用いる二次電池をより安価に提供しうる製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、カーボンファイバーの製造方法であって、
基板上に触媒層を形成する工程と、
分圧が10Pa以下の炭素含有ガスを含む減圧雰囲気下に上記基板を配置して加熱し、上記触媒層よりカーボンファイバーを成長させる工程と
を少なくとも有することを特徴とする。

【0011】

上記本発明の第1においては、下記の第1～第12の構成を上記本発明の第1に、一つ及至複数組み合わせることによって、より好ましい態様として含むことができるものである。

(第1の構成) 上記炭素含有ガスの分圧が、上記減圧雰囲気の全圧の1/1000以下である。

(第2の構成) 上記減圧雰囲気の全圧が2000Pa以下である。

(第3の構成) 上記減圧雰囲気の全圧が600Pa以下である。

(第4の構成) 上記炭素含有ガスの分圧が1Pa以下である。

(第5の構成) 上記炭素含有ガスをキャリアガスと共に上記減圧雰囲気に導入する。

(第6の構成) 上記キャリアガスが水素ガスである。

(第7の構成) 上記キャリアガスが不活性ガスである。

(第8の構成) 上記炭素含有ガスが炭化水素ガスである。

(第9の構成) 上記炭化水素ガスがアセチレンガスである。

(第10の構成) 上記触媒層が複数の触媒粒子から構成されている。

(第11の構成) 上記触媒粒子がPdとCoの合金からなる。

(第12の構成) 上記カーボンファイバーがグラファイトナノファイバーである

。

【0012】

本発明の第2は、カーボンファイバーを電子放出部材として用いる電子放出素子の製造方法であって、該カーボンファイバーを上記本発明第1の製造方法により製造することを特徴とする。

【0013】

本発明の第3は、複数の電子放出素子を基板上に配列してなる電子源の製造方法であって、該電子放出素子を本発明第2の製造方法により製造することを特徴とする。

【0014】

本発明の第4は、電子源と、該電子源と対向して配置された画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、該電子源を本発明第3の製造方法により製造することを特徴とする。

【0015】

本発明の第5は、カーボンファイバーを電子放出部材として用いる電子放出体と、発光部材とを有するライトバルブの製造方法であって、該カーボンファイバーを上記本発明第1の製造方法により製造することを特徴とする。

【0016】

本発明の第6は、カーボンファイバーを陰極として用いる二次電池の製造方法であって、該カーボンファイバーを上記本発明第1の製造方法により製造することを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明のカーボンファイバー、電子放出素子、電子源、画像形成装置、ライトバルブ、二次電池の各製造方法について、それぞれの例を以下に説明する。ただし、以下に記載する構成部品の寸法、材質、形状、その相対位置などは、特に特定の記載がない限りは、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のもので

はない。同様に以下に記述する製造工程も唯一のものではない。

【0018】

触媒を用いて熱CVD法により炭化水素ガス等、炭素含有ガスを分解して形成されるカーボンファイバーにはいくつかの形態、呼び名がある。図1、図2に本発明の製造方法により製造しうるカーボンファイバーの形態の一例を模式的に示す。図中、1は基板、2は複数のカーボンファイバーから構成される「複数のカーボンファイバーを含む膜」、3はグラフェンである。また、(a)は光学顕微鏡レベル(～1000倍)で見える形態である。(b)は走査電子顕微鏡(SEM)レベル(～3万倍)で見える形態であって、(a)中の11の拡大図である。(c)及び(c-1)、(c-2)は透過電子顕微鏡(TEM)レベル(～100万倍)で見えるカーボンファイバーの形態を模式的に示しており、図1(c)は図1(b)の12の拡大図、図2(c-1)及び(c-2)は図2(b)の21及び22の各拡大図である。

【0019】

尚、本発明における「複数のカーボンファイバーを含む膜」とは、複数のカーボンファイバーが互いに間隔を置いて、規則的にあるいはランダムに、配置されたものをも含む表現である。勿論、複数のカーボンファイバーが互いに絡み合うように密集して配置されたものも「複数のカーボンファイバーを含む膜」の範疇である。このように、本発明における「複数のカーボンファイバーを含む膜」は、複数のカーボンファイバーがある程度の集団になっているものを指す。また、本発明における「複数のカーボンファイバーを含む膜」は、カーボンファイバー以外のアモルファスな炭素物質を含む場合もある。

【0020】

グラファイトは、炭素原子が sp^2 混成により共有結合でできた正六角形を敷き詰める様に配置された炭素平面が、約 3.354 \AA の距離を保って積層してできたものである。この一枚一枚の炭素平面を「グラフェン」或いは「グラフェンシート」と呼ぶ。

【0021】

このグラフェンが図1に示すように円筒形状の形態をとるものをカーボンナノ

チューブ (CNT) と呼ぶ。1つの円筒状のグラフェンからなるカーボンファイバーを「シングルウォールナノチューブ」 (SWNT) と呼ぶ。そして、多数の円筒状のグラフェン3が入れ子状態になっているもの〔図1 (c) に示す形態〕を「マルチウォールナノチューブ」 (MWNT) と呼ぶ。

【0022】

MWNTの中空構造の中に竹の節のような構造を持つ物があるが、これらの多くはファイバーの軸に対する最外周グラフェンの角度がほぼ 0° であり、このような構造もカーボンナノチューブに含まれる。

【0023】

これらのカーボンナノチューブはファイバーの軸方向と円筒形に形成された最外周に形成されるグラフェンの面が略平行〔ファイバーの軸 (ファイバーの長手方向) とグラフェンとがなす角度がおおよそ 0° 〕であり、チューブ内が必ず中空であるのが特徴である。

【0024】

一方、カーボンナノチューブと同様に触媒を用い、比較的低温で生成されるカーボンファイバーを図2に示す。この形態のカーボンファイバーはグラフェン3の積層体で構成されている。

【0025】

図2の形態においては、カーボンファイバーの軸方向 (長手方向) に対して、グラフェンの面が非平行に積層された多数 (2つ以上) のグラフェン3から形成される構造となっている。本件ではこれらを「グラファイトナノファイバー」 (GNF) と呼ぶ。

【0026】

ファイバーの軸とグラフェンの面のなす角度が 90° である場合には「プレートレット型」と呼び、グラフェンシートがトランプのように多数枚積み重なった構造をしている。

【0027】

一方、図2に示すように、ファイバーの軸に対して 90° より大きい角度からほぼ平行 (0° 未満) になるまでの形態を「ヘリンボーン型」と呼ぶ。「ヘリン

ボン型」の形態には穴のあいたカップを積み重ねたような形態(c-1)もあるが、本を開いて積み重ねたような形態(c-2)も本発明は含んでいる。

【0028】

ヘリンボン型におけるファイバー軸の中心付近は、中空である場合、アモルファス(TEMレベルの電子線回折像で明確な結晶格子に伴うスポット、格子の明暗像が見えず、ブロードなリングパターン程度しか見えないもの)カーボンが詰まっている場合、或いは、単にグラフェンが折れ曲がって積み重なっている場合、等がある。

【0029】

図2(b)には、カーボンファイバーの直線性が悪い状態で成長した場合の概略図を示した。本発明の製造方法により形成されるファイバーが、全てがこのように直線性が悪いわけではなく、直線性の高いカーボンファイバーを得ることができる。

【0030】

以上述べたカーボンナノチューブ及びグラファイトナノファイバーは、電子放出特性の観点で、電子放出素子に好ましく適用される。しかしながら、本発明は、カーボンナノチューブ及びグラファイトナノファイバーに限らず、熱CVD法で形成されるカーボンファイバー全般に渡って適用することができる。尚、本発明におけるカーボンファイバーとは、炭素を主体とした、少なくとも、直径に対して長さが10倍以上の物質を指す。そして、好ましい直径としては、5nm～100nmの範囲にある。

【0031】

カーボンナノチューブとグラファイトナノファイバーは触媒の種類、及び分解の温度によってその原子構造の形態が異なり、同一の触媒で、両方の構造を持つ物を温度によって選択可能である場合や、どちらかの構造しかできない場合がある。

【0032】

以下、本発明の製造方法について、好ましい一実施形態を図3を用いて説明する。

【0033】

(工程1)

基板1上に触媒層31を形成する〔図3(a)〕。

【0034】

本発明に用いられる基板1としては、石英、ソーダライムガラス、Naなどのアルカリ金属の含有量を減らせた低アルカリガラス、PDP（プラズマディスプレイ）などに用いられる高歪点ガラス等の絶縁性基板或いはステンレス板等の導電性基板を用いることができる。

【0035】

本発明にかかる触媒層31は、好ましくは、複数の触媒粒子から構成され、触媒材料として具体的には、Fe、Ni、Co、Pdやこれらの合金を好ましく用いることができる。特に、PdとCoとの合金が好ましく用いられる。

【0036】

触媒層31の形成方法としては、例えば、スパッタ等の真空蒸着装置を用いて数nm程度の厚さに上記触媒材料を堆積した後、還元雰囲気下で基板1を加熱することで、該触媒材料を凝集させて粒子化して得ることができる。また、上記触媒材料を含む金属錯体溶液を基板1上に塗布し、焼成させた後、還元凝集処理を行なうことでも触媒粒子からなる触媒層を得ることができる。さらには、予め形成した触媒粒子を分散媒に分散させた液体を用意し、これを基板1上に塗布、乾燥することによっても得ることができる。

【0037】

ここでは、基板1上に、直接、触媒層31を形成した例を説明するが、カーボンファイバーを電子放出素子などの電子デバイスに用いる場合には、触媒層31と基板1の表面との間に電極（導電層）を配置する必要がある。或いは、電子デバイス用の電極を用いなくとも、基板1と触媒層31との反応を抑制するために、触媒層31と基板1との間に中間層を配置する場合もある。

【0038】

上記のような特性を持つ中間層として望ましい材料として、遷移金属の窒化物がある。遷移金属の窒化物としては、例えば、TiN、ZrN、Ta₂N₃、HfN

、VN、CrNが挙げられる。また、薄ければTiO_xなどの酸化物も使用可能である。

【0039】

このように、適宜用いるデバイスによって基板1と触媒との配置関係や、触媒と基板1との間に配置される部材は変わりうる。

【0040】

(工程2)

次に、触媒層31を有する基板1を炭素含有ガスを含む減圧雰囲気下に配置し、加熱して触媒層31が配置されていた領域上に複数のカーボンファイバーからなる複数のカーボンファイバーを含む膜32を成長させる〔図3(b)〕。

【0041】

図4に、本発明に用いられるカーボンファイバー製造用の熱CVD装置の一例を示す。図4中、40は反応容器、41は赤外線ランプ或いはヒーター線などの熱源、1は工程1で得た触媒層31が配置された基板、43はリークバルブ、44、46、51、53、56、58はバルブ、45はターボ分子ポンプ等の真空排気装置、47は反応容器40内のガス組成の分析とガス組成の分圧を計測するための四重極質量分析装置、48は反応容器40内の全圧を計測するバロトロン真空計、50は上述した炭素含有ガスのボンベ、55はキャリアガスのボンベ、52、57はそれぞれマスフローコントローラーと呼ばれる、一定量のガスを導入する制御装置を示している。

【0042】

本発明において用いられる炭素含有ガスとしては、例えばアセチレン、エチレン、メタン、プロパン、プロピレンなどの炭化水素ガス、一酸化炭素或いはエタノールやアセトン等の有機溶剤ガスなどを用いることができる。中でも炭化水素ガスが好ましく用いられ、特にアセチレンが好ましく用いられる。

【0043】

また、本発明において該炭素含有ガスは、キャリアガスと混合して減圧雰囲気下に導入することが好ましく、該キャリアガスとしては、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスや、水素、窒素が適宜混合して用いられ、中でも水素を含む還元性

ガスが好ましく用いられる。

【 0 0 4 4 】

本工程の手順は例えば以下の様に行うことができる。

【 0 0 4 5 】

(工程 2 - 1)

反応容器 4 0 中に基板 1 を配置する。

【 0 0 4 6 】

(工程 2 - 2)

バルブ 4 4 を開き、反応容器 4 0 内を真空排気装置 4 5 で 1×10^{-4} P a 程度まで排気する。

【 0 0 4 7 】

(工程 2 - 3)

バルブ 5 1、5 3、5 6、5 8 を開き前述の炭素含有ガスの流量をマスフローコントローラ 5 2 で制御し、キャリアガスの流量をバルブ 5 3 で制御し、反応容器 4 0 内部の全圧が所望の圧力になるようにガス流量とバルブ 4 4 のコンダクタンスを適度に調整する。

【 0 0 4 8 】

反応容器 4 0 内の炭素含有ガスの分圧は 1 0 P a 以下に制御される。このような分圧に制御することで、カーボンファイバーの膜厚のバラツキを抑えることができる。さらに、反応容器 4 0 内の炭素含有ガスの分圧が 1 P a 以下の分圧の時に一層のバラツキの低減を実現することができる。

【 0 0 4 9 】

また、反応容器 4 0 内の全圧は減圧雰囲気に維持される。好ましくは、全圧を 2 0 0 0 P a 以下とすることで、上記炭素含有ガス分圧による効果に加えて、さらなるバラツキ低減の効果が得られる。さらには、反応容器 4 0 内の全圧を 6 0 0 P a 以下で行なうことで、最も良い効果が得られる。

【 0 0 5 0 】

また、本発明においては、反応容器 4 0 内の全圧に対して、炭素含有ガスの分圧が $1 / 1000$ 以下であることが好ましい。

【0051】

(工程 2-4)

次いで上記工程 2-3 の分圧、全圧の条件を維持した状態で、熱源 41 に投入する電力を調節し、基板 1 の温度が 350～800℃の範囲内の一定温度になるように調節を行ない、カーボンファイバーを成長させる。

【0052】

以上の工程により、基板 1 の大きさや、触媒層 31 の大きさ（面積）、配列ピッチなどに大きく依存せずに、膜厚バラツキを大幅に低減したカーボンファイバーを製造することができる。

【0053】

また、前述した図 4 の装置において、容器 40 内の全圧及び炭素含有ガスの分圧は、例えば以下の様にして調べることができる。

【0054】

四重極質量分析計 47 は、高真空（ 1×10^{-3} Pa より高真空）でのみ動作可能なため、本装置では差動排気装置を備え、低真空中（高圧力）の微量ガスを高真空中に導入して、その成分（原子量）とその強度（イオン化電流）を計測する。測定されたイオン化電流は感度補正、同位体（質量は同じだが原子構成が異なる）補正を行うことで換算分圧を計算することができる。このような系において、分析のために差動排気を行なっても、圧力の高い時のガス組成及び組成比が変化しない。

【0055】

分圧は上記の事実を踏まえ、反応容器 40 内のキャリアガス分圧、炭素含有ガス分圧、及び微量の水分圧等の換算分圧の総和が前記全圧と同じであると仮定して、実際の反応容器 40 内の分圧を求めることができる。また、前記全圧はバルトロン真空計 48 を用いて測定することができる。

【0056】

以下に本発明におけるカーボンファイバーの「バラツキ」について図 5、図 6 を用いて説明する。

【0057】

図6は、図5のように、同一の基板1上に面積を変えた触媒層31a～31cを形成して、それぞれに熱CVD法によりカーボンファイバー61a～61cを成長させた状態を示す図である。尚、図中の62は触媒と基板1との反応を抑えるための中間層である。

【0058】

図6において、熱CVD法により形成された形成幅が最小値（数 μ m程度）を示すカーボンファイバー61aにおける、その形成幅を W_1 、膜厚を h_1 とし、また、形成幅が最大値（数mm程度）を示すカーボンファイバー61cにおける、その形成幅を W_2 、膜厚を h_2 とした時に、バラツキSは、最大膜厚 W_1 と最小膜厚 W_2 内の任意の場所において最大厚さ h_1 と最小厚さ h_2 の差分の絶対値を決め、その値の最小膜厚 h_1 に対しての百分率で定義される。即ち、以下の式で表される。

【0059】

$$S(\%) = \{|h_1 - h_2| / h_2\} \times 100$$

【0060】

尚、カーボンファイバーの膜厚（ h_1 、 h_2 ）は、各々の領域における、ファイバーの80%以上を含むように、各ファイバーの先端を結んだ時に得られる高さの平均値で定義することができる。

【0061】

以下、図7に基づいて、図8で示した電子放出素子の製造工程の一例を説明する。

【0062】

図8は、本発明によって得られる電子放出素子の構造の一例を示す模式図で、図8(a)は平面図、図8(b)は図8(a)のA-A'断面図である。また、図7は図8の電子放出素子の製造工程を示す図であり、図8(a)のA-A'断面に相当する。

【0063】

図7、図8において、71は絶縁性の基板、72は引出し電極（ゲート電極）、73は陰極電極（カソード電極）、75は導電性材料層、76は触媒層、77

はエミッタ材料である複数のカーボンファイバーを含む膜を示している。

【0064】

絶縁性の基板 71 としては、図 3 で説明した石英ガラスなどの電氣的絶縁性の板材を用いることができ、その表面を十分に洗浄して使用される。

【0065】

引出し電極 72 及び陰極電極 73 は導電性を有しており、蒸着法、スパッタ法などの一般的真空成膜技術、フォトリソグラフィ技術などにより形成される。電極材料は、好ましくは炭素、金属、金属の窒化物、金属の炭化物などの耐熱性材料が望ましい。

【0066】

エミッタ材料である複数のカーボンファイバーを含む膜 77 は、触媒層 76 を用いて成長させたカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバーなどからなる。

【0067】

以下、工程毎に説明する。

【0068】

(工程 1)

基板 71 を十分洗浄した後、引出し電極 72 及び陰極電極 73 を形成するため、はじめに基板 71 全体に不図示の電極層を形成する。

【0069】

次に、フォトリソグラフィ工程で、不図示のポジ型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成し、パターニングした前記フォトレジストをマスクとしてドライエッチングを行い、電極ギャップ（電極間の間隙の幅）を数ミクロン（例えば $5\mu\text{m}$ ）として、引出し電極 72 及び陰極電極 73 をパターニングする〔図 7 (a)〕。

【0070】

以下、フォトリソグラフィ工程、成膜、リフトオフ、エッチングなどによる薄膜やレジストのパターニングを単にパターニングと称する。

【0071】

(工程 2)

フォトリソグラフィ工程で、後の上部層リフトオフに用いるネガ型フォトリソストを用いてレジストパターン 74 を形成する〔図 7 (b)〕。

【0072】

次に、後で付設される触媒層 76 を介してカーボンファイバー 77 が成長する導電性材料層 75 を形成する。そして、例えばその上に触媒材料の分散液を塗布し、乾燥することにより、導電性材料層 75 上に触媒層 76 を分散付設する。

【0073】

(工程 3)

工程 2 でパターニングしたレジストの剥離液を用いて、レジストパターン 74 ごと、レジストパターン 74 上の導電性材料層 75 及び触媒層 76 をリフトオフし、所望の領域に導電性材料層 75 及び触媒層 76 のパターンを形成する〔図 7 (d)〕。

【0074】

(工程 4)

続いて、先に説明したカーボンファイバーの製造方法における工程 2〔図 3 (b)〕と同様にして、炭素含有ガスを含む減圧雰囲気下において基板 71 を加熱し、熱 CVD 法により、複数のカーボンファイバーを含む膜 77 を成長させる〔図 7 (d)〕。

【0075】

以上のようにして形成したカーボンファイバー 77 を有する電子放出素子について、さらに図 9、図 10 を用いて説明する。

【0076】

引出し電極（ゲート電極）72 と陰極電極（カソード電極）73 とが数ミクロンの電極ギャップで隔てられた電子放出素子を図 9 に示すような真空装置 98 中に設置し、真空排気装置 99 によって 10^{-4} Pa 程度に到達するまで十分に排気する。高電圧電源を用いて、基板 71 から数ミリの高さ H の位置に陽極（アノード）90 を設け、数キロボルトからなる高電圧 V_a を印加する。尚、アノード 90 には導電性フィルムを被覆した蛍光体 91 が設置されている。

【0077】

電子放出素子には駆動電圧 V_f として数十 V 程度からなるパルス電圧を印加し、流れる素子電流 I_f と電子放出電流 I_e を計測した。

【0078】

この時の等電位線は図中の破線のように形成され、最も電界の集中する電界最集中点 93 は電子放出材料である複数のカーボンファイバーを含む膜 77 の最もアノード 90 寄りで、且つ電極ギャップの内側の場所と想定され、そこから電子が放出されると考えられる。

【0079】

本発明による電子放出素子の I_e 特性は図 10 に示すような特性である。即ち、 V_f を増加させると、 I_e が急激に立ち上がり、不図示の I_f は I_e の特性に類似するが、その値は I_e と比較して十分に小さな値である。

【0080】

以下この原理に基づき、本発明により得られる電子放出素子を複数備えた電子源について、図 11 を用いて説明する。

【0081】

図 11 において、111 は電子源基体、112 は X 方向配線、113 は Y 方向配線である。114 は本発明により得られる電子放出素子である。

【0082】

図 11 において m 本の X 方向配線 112 は、 D_{x1} 、 D_{x2} ... D_{xm} から構成されている。配線の材料、膜厚、幅は、適宜設計される。Y 方向配線 113 は、 D_{y1} 、 D_{y2} ... D_{yn} の n 本の配線よりなり、X 方向配線 112 と同様に形成される。これら m 本の X 方向配線 112 と n 本の Y 方向配線 113 との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している（m、n は共に正の整数）。

【0083】

X 方向配線 112 と Y 方向配線 113 は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0084】

本発明により得られる電子放出素子 114 を構成する一対の電極（不図示）は、m本のX方向配線 112 と n本のY方向配線 113 に電氣的に接続されている。

【0085】

X方向配線 112 には、例えばX方向に配列した電子放出素子 114 の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線 113 には、Y方向に配列した電子放出素子 114 の各列を入力信号に応じて変調するための不図示の変調信号発生手段が接続されることによって、個別の電子放出素子 114 を選択し、独立に駆動可能とすることができるようになっている。

【0086】

このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について図 12 を用いて説明する。

【0087】

図 12 において、121 は電子放出素子を複数配した電子源基体、123 は電子源基体 121 を固定したリアプレート、130 はガラス基体 129 の内面に蛍光膜 128 とメタルバック 127 などが形成されたフェースプレートである。124 は、支持枠であり該支持枠 124 は、リアプレート 123、フェースプレート 130 と接続されている。131 は外囲器であり、上記フェースプレート 130、支持枠 124、リアプレート 123 を相互に封着することで構成されている。

【0088】

126 は本発明によって得られる電子放出素子に相当する。122、125 は、電子放出素子 126 と接続されたX方向配線及びY方向配線である。

【0089】

外囲器 131 は、上述の如く、フェースプレート 130、支持枠 124、リアプレート 123 で構成される。一方、フェースプレート 130、リアプレート 123 間に、スペーサーとよばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器 131 を構成することもできる。

【0090】

ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明によって得られる画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については、NTSC方式、PAL、SECAM方式などの他、これよりも多数の走査線からなるTV信号（例えば、MUSE方式をはじめとする高品位TV）方式をも採用できる。また、本発明によって得られる画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューターなどの表示装置の他、感光体ドラムなどを用いて構成された光プリンターなどとしても用いることができるものである。

【0091】

次に、図13を用いて、本発明による複数のカーボンファイバーを含む膜を電子放出部材として用いたライトバルブについて説明する。図13中、141はグリッド電極であり、複数のカーボンファイバーを含む膜145から電子を引き出す役割を持つ。複数のカーボンファイバーを含む膜145は、先に説明した本発明のカーボンファイバーの製造方法により製造される。142は複数のカーボンファイバーを含む膜145に電子を供給するためのカソード電極であり、該カソード電極142と複数のカーボンファイバーを含む膜145とで電子放出体が構成される。143はアルミニウムからなるアノード電極であり、144は所望の色を発光する蛍光体であり、アノード電極143と蛍光体144とで発光部材が構成される。

【0092】

また、本発明の製造方法により得られるカーボンファイバーの他の応用例としては、電池の電極材料（負極材料）が挙げられる。

【0093】

グラファイトはLiイオン等のイオン半径の小さなアルカリイオンを積層されたグラフェン間に蓄えることが可能であり、この特性を用いて、Liイオン二次電池を作ることができる。このような形態の電池では単位体積当りの蓄積イオン量でその性能が決まる。前述したヘリンボーン型、プレートレット型のグラファイトナノファイバーは特にイオンを蓄えやすい構造となっており、より大きな電

力を取り出すことができる。

【0094】

また、よりファイバーの直径を小さく、ファイバー密度を上げることにより表面積を増大することができる。

【0095】

カーボンファイバーは、化学的な安定性を備えるため、コンデンサーの電極材料として用いることで、従来よりも大容量のキャパシターを作ることができる。

【0096】

さらに、カーボンナノチューブやヘリンボーン型グラファイトナノファイバーにはファイバーの中心部が中空となっている構造があるが、この中空構造には水素原子を蓄えることが可能であり、より軽く、大量の水素を吸蔵する材料として利用可能であるので特に好ましく適用することができる。

【0097】

【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0098】

（実施例1）

本実施例では、触媒層の形成面積を変えて、各々の領域に複数のカーボンファイバーを成長させた。以下に触媒層付き基板の製造工程について述べる。

【0099】

〔工程1〕

本実施例では、基板1として石英基板を用いた。本実施例では、電子放出特性を評価するためにカーボンファイバーとの電氣的な接続手段が必要であるため厚さ200nmのTiNからなる中間層を該基板上に形成した。

【0100】

〔工程2〕

PdにCoが50原子%程度含まれるようにスパッタターゲットの割合、条件を調節し、Pd-Co合金層を成膜した。

【0101】

〔工程 3〕

ホトレジストを用い、最小幅が $5\mu\text{m}$ 、最大幅 10mm 、奥行方向の長さが共通に 1mm になるように幅を変えて複数のレジストパターンを形成し、次いで、数 Pa の圧力の Ar によるドライエッチングを行うことで合金層をパターンニングし、終了後レジストを剥離した。

【0102】

〔工程 4〕

上記触媒層を形成した基板を図 4 に示した熱 CVD 装置の反応容器 40 内に配置し、真空排気後、水素を含むガスを用いて、約 600°C で数十分の加熱により $\text{Pd}-\text{Co}$ 層を還元凝集し、活性な触媒粒子からなる触媒層を形成した。

【0103】

次に、前述した熱 CVD 装置の反応容器 40 内において、触媒層上にファイバーを成長させた。本実施例においては、炭素含有ガスボンベ 50 として 1% のアセチレン（99% ヘリウム）の高圧ボンベ、キャリアガスボンベ 55 として高純度水素の高圧ボンベを用意した。

【0104】

〔工程 5〕

バルブ 44 を開き、反応容器 40 内を真空排気装置 45 で $1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 程度まで排気した。

【0105】

〔工程 6〕

次に、バルブ 51、53、56、58 を開き、炭素含有ガスの流量をマスフローコントローラー 52 で制御し、 $0.02\text{sccm} \sim 100\text{sccm}$ を反応容器 40 内に導入した。また希釈ガスとして水素の流量をマスフローコントローラー 57 で制御し、 $1\text{sccm} \sim 100\text{sccm}$ を反応容器 40 内に導入した。

【0106】

反応容器 40 内の全圧を 2000Pa になるようにガス流量とバルブ 44 のコンダクタンスを適度に調整した。次いで熱源 41 に投入する電力を調節し、基板 1 の温度がおよそ 600°C になるように調節を行い、複数のカーボンファイバー

を成長させた。成長時間は20分であった。

【0107】

成長の間は微小流量バルブ46を開け装置内の炭素含有ガス成分の分圧を計測（本例では水素とアセチレンの分圧を計測し、バラトラン真空計48からの全圧値から換算して分圧を求めた）した。また成長膜厚は前述のように断面SEMにより膜厚を計測し、Sパラメータを求めた。

【0108】

全圧を一定、成長温度一定における各成長分圧とSパラメータの関係を図14に示す。

【0109】

図14には、成長温度が600℃、反応容器40内の全圧が600Pa、2000Pa、0.1MPaで得られた代表的なデータを示している。尚本図ではX軸、Y軸とも対数表示している。

【0110】

図14に示されるように、炭素含有ガスの分圧が10Pa以下の領域において、全圧の程度に関わらず急激にバラツキが低減し始める。また、全圧を2000Paと600Paとで変化させた場合、全圧の低い方がバラツキを低減することができる。尚、炭素含有ガスとしてアセチレンを用いた場合には、全圧133Paで炭素含有ガスの分圧0.02Paになるようにしたところ、成長が極めておそくなり、むしろバラツキが増大する傾向が得られた。この結果から、全圧が133Pa以下の時には、アセチレンを用いた場合には、分圧は0.02Paよりも大きいことが好ましい。

【0111】

（実施例2）

次に、石英からなる絶縁性基板上にTiNからなる引出し電極及び陰極電極を形成した基板を用い、反応容器40内の全圧を1800Pa、アセチレンの分圧を5Paとして、基板1を600℃に加熱する以外は、実施例1と同様にして陰極電極上にカーボンファイバーを成長させ、該カーボンファイバーを電子放出部材とする電子放出素子を作製した。

【0112】

得られた電子放出素子の基板1の $200\mu\text{m}$ 上方にアノード電極を配置し、該アノード電極に電源の正極を接続して、直流の電子放出特性（アノード電圧に対する電子放出電流の特性）を評価した。尚、ここでは、カーボンファイバーが形成された各領域の外周部での電界集中を避けるために、カーボンファイバー形成領域よりも内側にアノードが来るように、アノードの配置位置を工夫した。

【0113】

その結果、カーボンファイバーの面積によらず、 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の I_e を取り出すために必要な電子放出閾値電界強度の均一性が高かった。

【0114】

（実施例3）

反応容器40内の全圧が 600Pa 、ファイバーの形成領域として幅 $8\mu\text{m}$ 、長さ $300\mu\text{m}$ 、アセチレンの分圧が 1Pa となるように制御した以外は実施例2と同様にして、同一基板上に複数の電子放出素子を有する電子源（図11）を製造した。

【0115】

このようにして作製した電子源に対して、X方向配線 $D_{x1}\sim D_{xm}$ に順次切り替えながら電圧を印加すると同時に $D_{y1}\sim D_{yn}$ に対し同一の電圧を印加（線順次駆動）すると、各電子放出素子から均一性の高い電子放出を得ることができた。

【0116】

（実施例4）

実施例3で製造した電子源を用いて、図12に示した画像形成装置を作製した。フェースプレート130としては、3原色（赤、青、緑）の蛍光体からなる蛍光膜128とアノード電極の役割を果たすメタルバック127とを有するフェースプレート基板を用いた。支持枠124とフェースプレート130及びリアプレート123との接合部はフリットなどの封着材で結合し、内部は 10^{-5}Pa 以上の真空度に保持した。

【0117】

本実施例で作製した画像形成装置において、各電子放出素子を個別に制御して

駆動させたところ、高い輝度で均一性の高い表示画像を得ることができた。

【0118】

(実施例5)

ステンレス基板上にTiNからなるカソード電極を形成し、反応容器40内のアセチレンの分圧を5Pa、全圧が500Paになるように設定する以外は実施例1と同様にして上記カソード電極上に複数のカーボンファイバーを含む膜を成長させて、該複数のカーボンファイバーを含む膜を電子放出部材とするライトバルブ(図13)を作製した。本実施例では、緑色に発光する蛍光体を用いた。

【0119】

本実施例のライトバルブの内部を 10^{-5} Pa以上に維持し、アノード電極143に10kVの電圧を印加したところ、蛍光体144の全面に渡って均一性の高い高輝度の発光を得ることができた。

【0120】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、カーボンファイバーの面積や配列密度等によらず、膜厚のバラツキを低減して、膜厚が均一なカーボンファイバーを広範囲にわたって簡易に製造することができる。よって、本発明によれば、該カーボンファイバーを電子放出部材として用いて、電子放出特性に優れた電子放出素子、ライトバルブを提供することができ、さらに該電子放出素子を用いて電子放出特性が均一な電子源、高画質の画像形成装置をより安価に提供することができる。また、該カーボンファイバーを構成部材とする二次電池や水素吸蔵体を大面積で提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

カーボンナノチューブの構造を示す模式図である。

【図2】

グラファイトナノファイバーの構造を示す模式図である。

【図3】

本発明のカーボンファイバーの製造方法の一例を示す図である。

【図 4】

本発明に用いられる熱 CVD 装置の一例を示す図である。

【図 5】

カーボンファイバーのバラツキの説明図である。

【図 6】

カーボンファイバーのバラツキの説明図である。

【図 7】

本発明の電子放出素子の製造方法の工程図である。

【図 8】

図 7 の工程で得られる電子放出素子の一例を示す図である。

【図 9】

本発明による電子放出素子を動作させるときの構成例を示す図である。

【図 10】

本発明による電子放出素子の動作特性を示す図である。

【図 11】

本発明による電子源の一例を示す図である。

【図 12】

図 11 の電子源を用いて構成される画像形成装置の一例を示す図である。

【図 13】

本発明によるライトバルブの一例の模式図である。

【図 14】

本発明の実施例における、カーボンファイバーの成長工程の炭素含有ガスの分圧と S パラメータとの関係を示す図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 複数のカーボンファイバーを含む膜
- 3 グラフェン
- 31、31a～31c 触媒層
- 32 複数のカーボンファイバーを含む膜

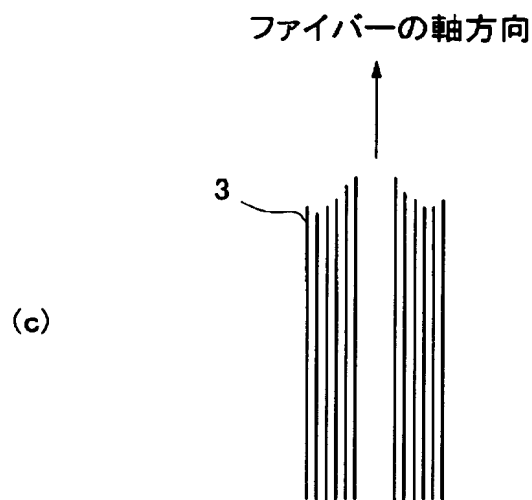
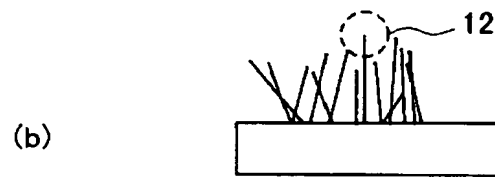
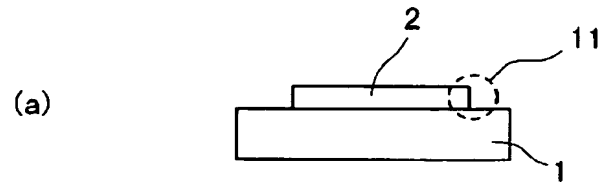
- 4 0 反応容器
- 4 1 熱源
- 4 3 リークバルブ
- 4 4、4 6、5 1、5 3、5 6、5 8 バルブ
- 4 5 真空排気装置
- 4 7 四重極質量分析装置
- 4 8 バラトロン真空計
- 5 0 炭素含有ガスボンベ
- 5 5 キャリアガスボンベ
- 5 2、5 7 マスフローコントローラー
- 6 1 a ~ 6 1 c カーボンファイバー
- 6 2 中間層
- 7 1 絶縁性基板
- 7 2 引出し電極 (ゲート電極)
- 7 3 陰極電極 (カソード電極)
- 7 5 導電性材料層
- 7 6 触媒層
- 7 7 複数のカーボンファイバーを含む膜
- 9 0 陽極 (アノード)
- 9 1 蛍光体
- 9 3 電界最集中点
- 9 8 真空装置
- 9 9 真空排気装置
- 1 1 1 電子源基体
- 1 1 2 X方向配線
- 1 1 3 Y方向配線
- 1 1 4 電子放出素子
- 1 2 1 電子源基体
- 1 2 2 X方向配線

- 1 2 3 リアプレート
- 1 2 4 支持枠
- 1 2 5 Y方向配線
- 1 2 6 電子放出素子
- 1 2 7 メタルバック
- 1 2 8 蛍光膜
- 1 2 9 ガラス基体
- 1 3 0 フェースプレート
- 1 3 1 外囲器
- 1 4 1 グリッド電極
- 1 4 2 カソード電極
- 1 4 3 アノード電極
- 1 4 4 蛍光体
- 1 4 5 複数のカーボンファイバーを含む膜

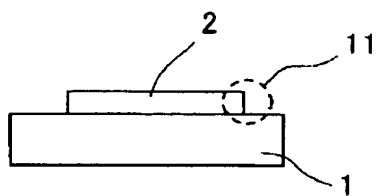
【書類名】

図面

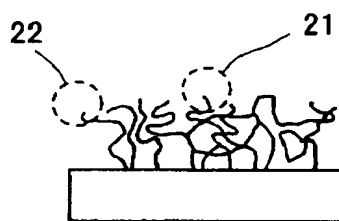
【図 1】



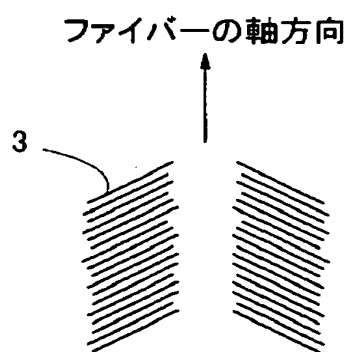
【図 2】



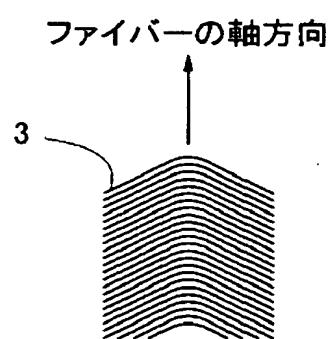
(a)



(b)

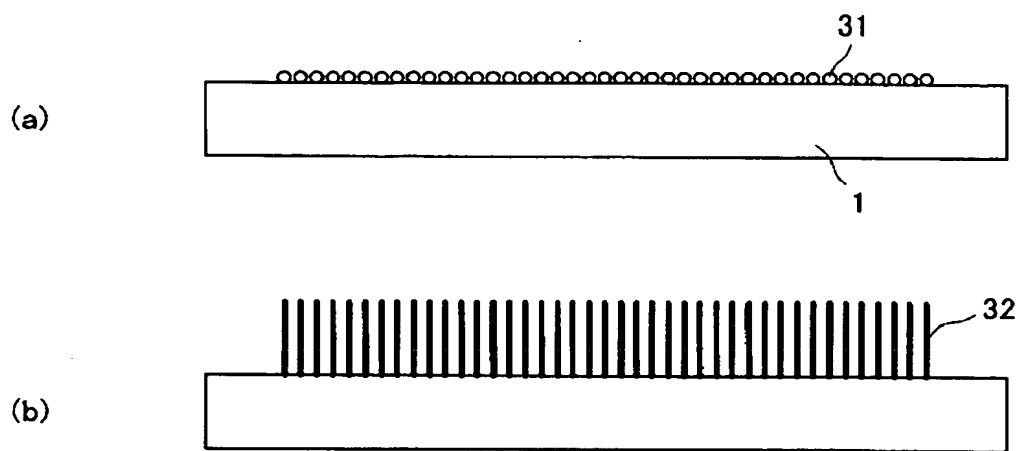


(c-1)

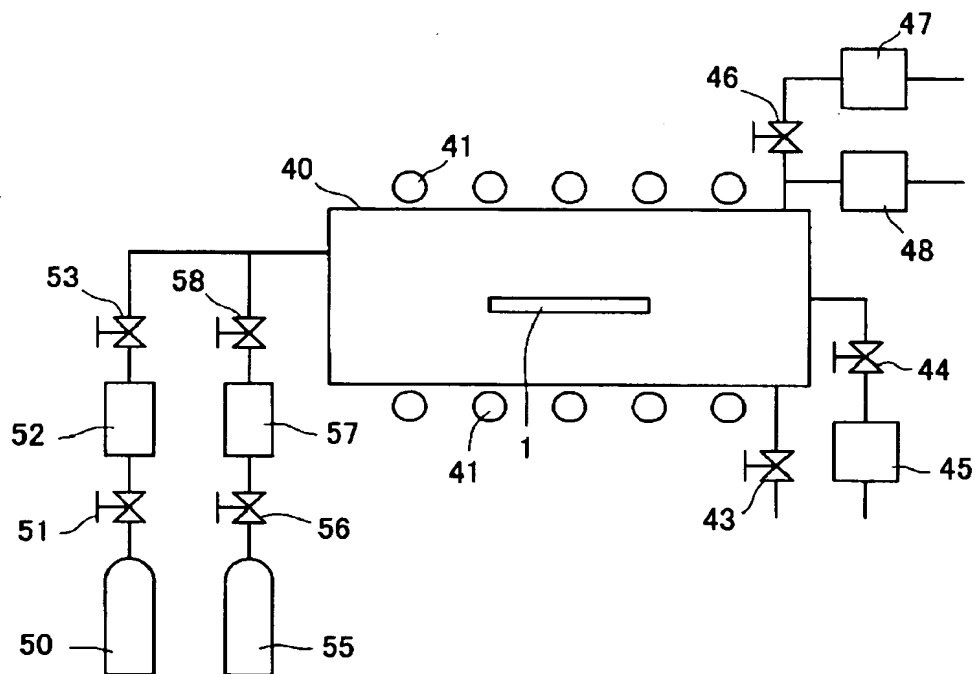


(c-2)

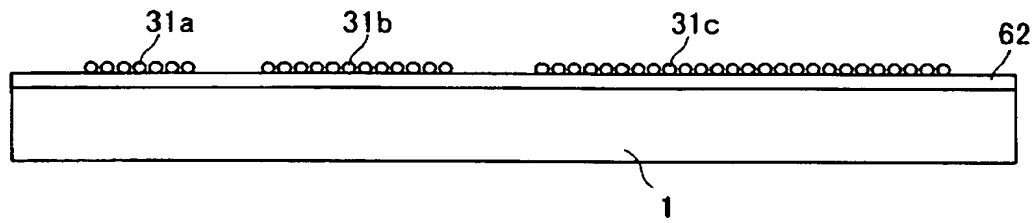
【図 3】



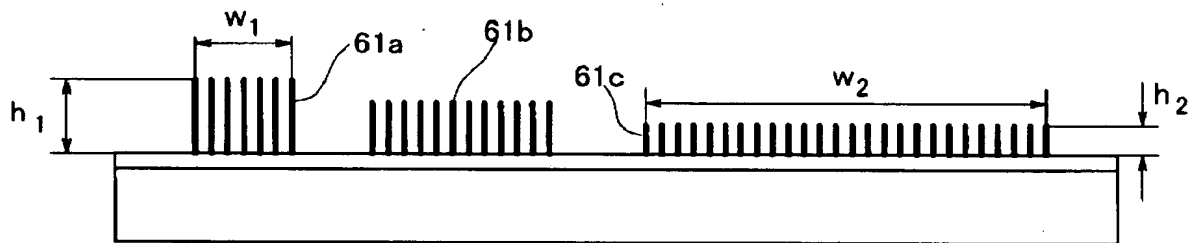
【図 4】



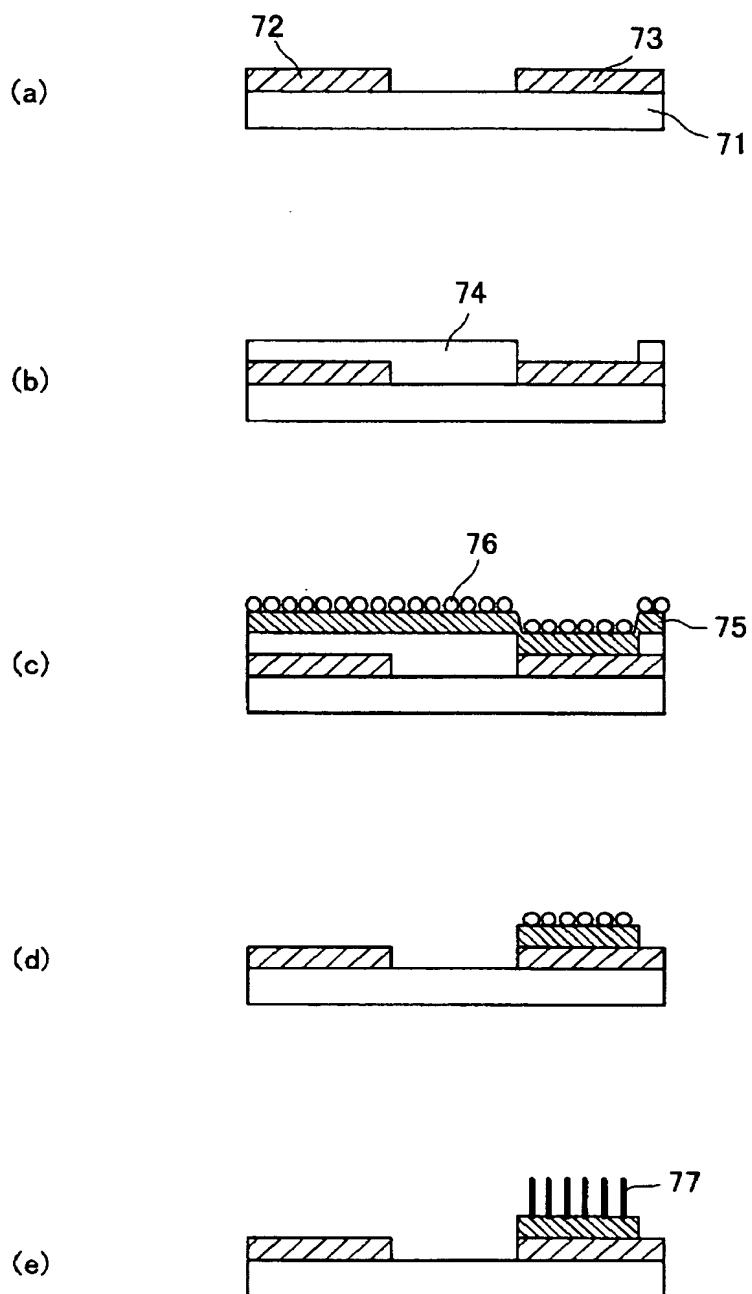
【図 5】



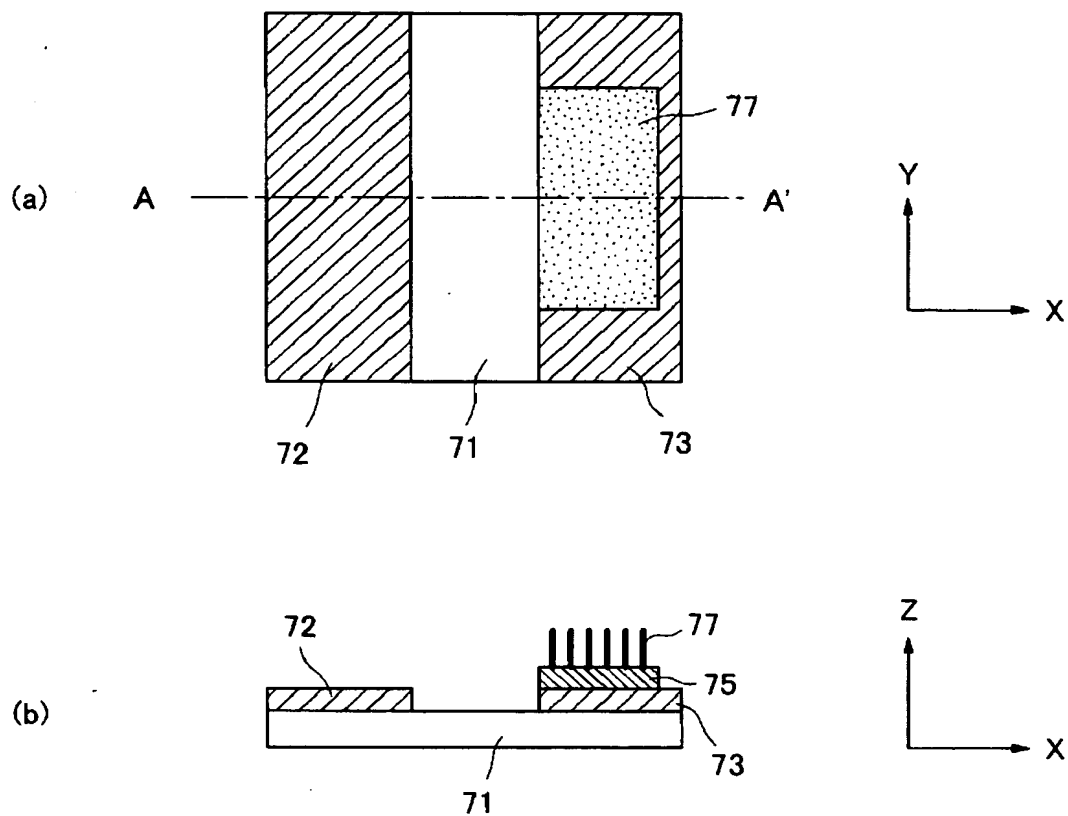
【図 6】



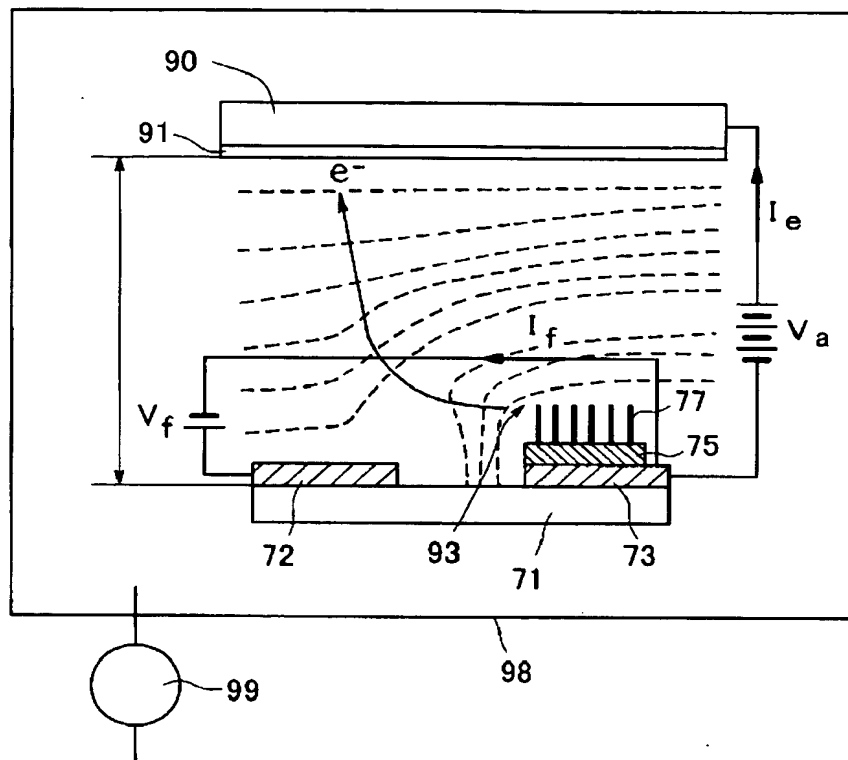
【図 7】



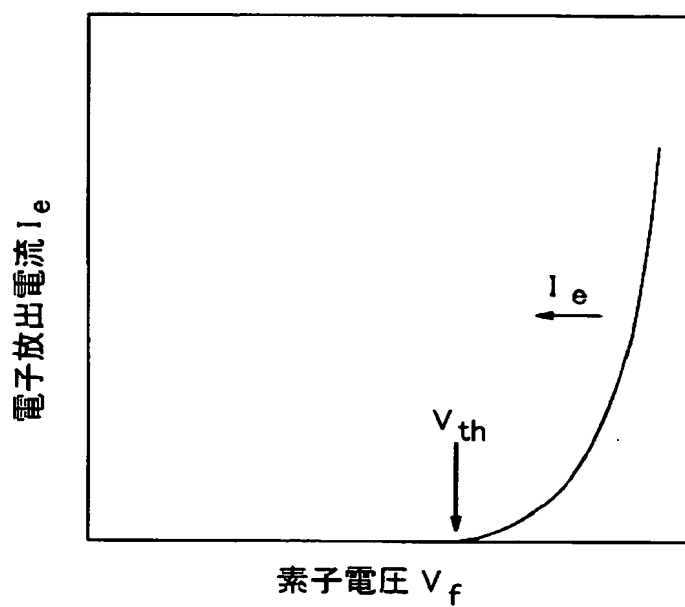
【図 8】



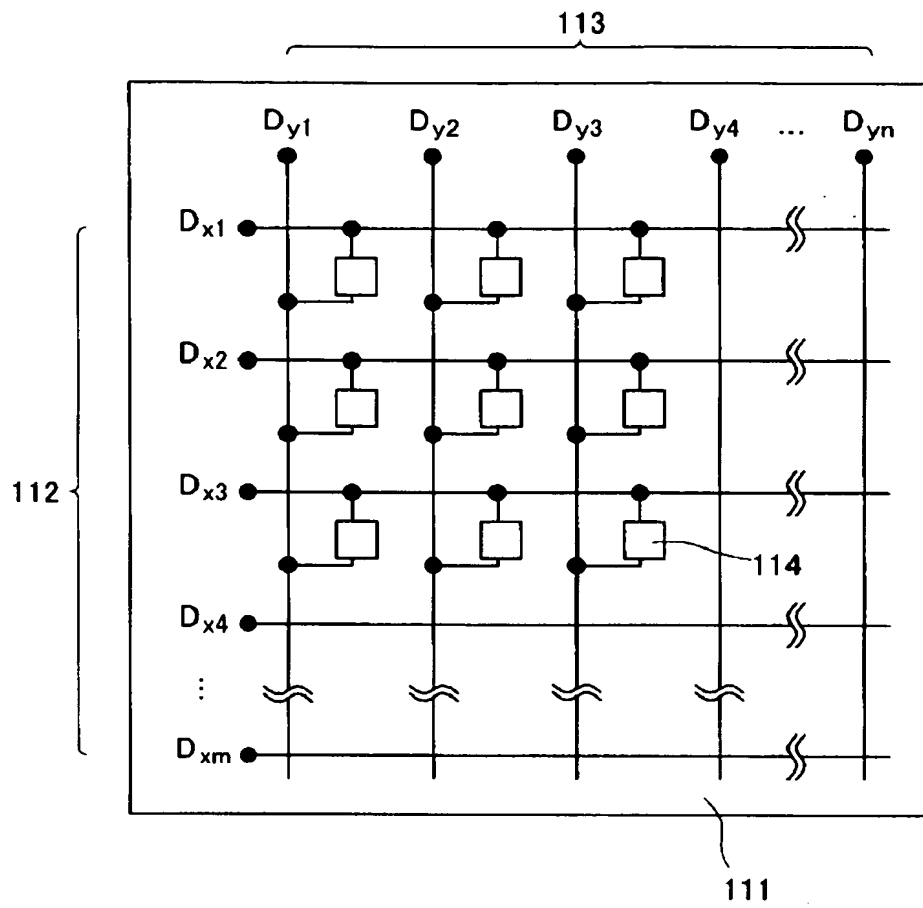
【図 9】



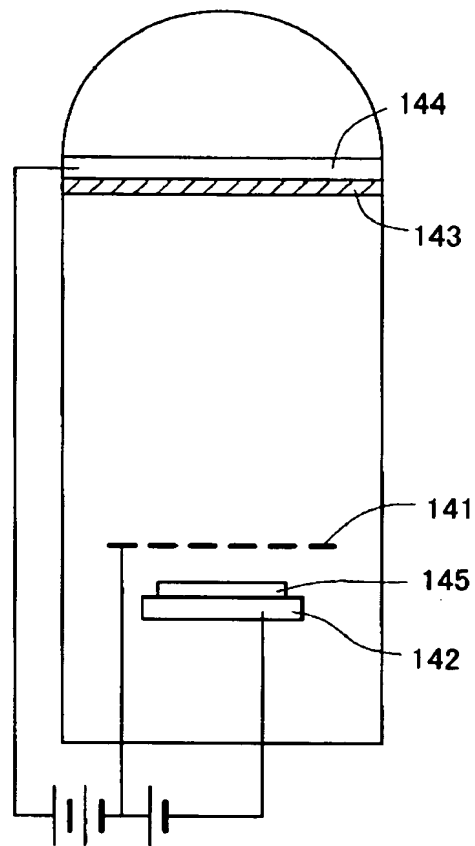
【図 10】



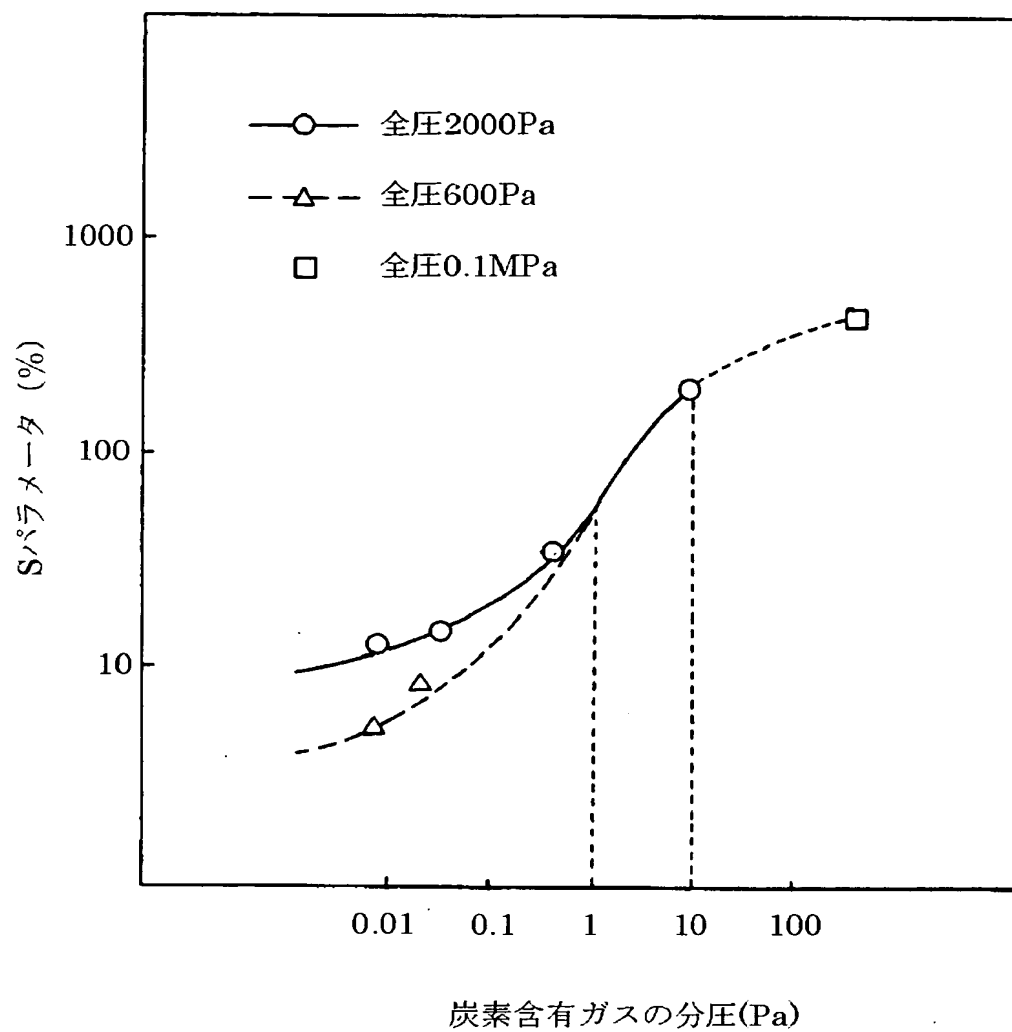
【図 11】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱CVD法により触媒を介してカーボンファイバーを成長させるカーボンファイバーの製造方法において、基板上の成長位置、成長面積によらずに均一な膜厚のカーボンファイバーが得られる製造方法を提供する。

【解決手段】 触媒層を形成した基板を反応容器内に配置し、該反応容器内の雰囲気、分圧が10Pa以下の炭素含有ガスを含む減圧雰囲気として上記基板を加熱し、触媒層上にカーボンファイバーを成長させる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 5 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キャノン株式会社